

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-143818

(43)Date of publication of application : 04.06.1996

---

(51)Int.Cl.

C09D183/04  
H01L 21/312  
H01L 21/768

---

(21)Application number : 06-315691

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 25.11.1994

(72)Inventor : NANBA YOICHI  
MATSUI FUMIO  
MATSUOKA MASAMI

---

(54) COMPOSITION FOR SEMICONDUCTOR INSULATION FILM/FLATTENED FILM AND FORMATION OF THE FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a composition capable of keeping the curing shrinkage of the coating film thereof to a minimum in forming a semiconductor insulation film and/or flattened film therefrom, and capable of giving a perfectly flattened film by merely conducting a coating operation once or twice.

CONSTITUTION: This composition comprises (A) polymethylsilsesquioxane 500-10000 in number-average molecular weight, (B) an organic solvent soluble for the polymethylsilsesquioxane, and (C) a tetra-1-4C alkylammonium hydroxide at the weight ratios A/B of (2:98) to (50:50) and (A+B)/C of  $(1:3 \times 10^{-5})$  to  $(1:1 \times 10^{-8})$ . A semiconductor insulation film or flattened film is formed by coating this composition on a semiconductor substrate followed by evaporating the organic solvent at 100-200°C, and then curing the resultant coating film under heating at 200-500°C.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.04.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2893243

[Date of registration] 05.03.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 05.03.2002

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Express Mail No. EV746682534US

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-143818

(43) 公開日 平成8年(1996)6月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/04	PMT			
H 0 1 L 21/312		C		
21/768				
			H 0 1 L 21/ 90	Q
			審査請求	未請求 請求項の数 3 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平6-315691	(71) 出願人	000002004 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号
(22) 出願日	平成6年(1994)11月25日	(72) 発明者	南波 洋一 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松井 二三雄 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	松岡 正己 千葉県千葉市緑区大野台1-1-1 昭和 電工株式会社総合研究所内
		(74) 代理人	弁理士 大家 邦久 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体絶縁膜用及び平坦化膜用組成物並びにその膜の形成方法

## (57) 【要約】

【構成】 数平均分子量500～10,000のポリメチルシルセスキオキサン、ポリメチルシルセスキオキサンを溶解する有機溶媒及び水酸化テトラC<sub>1</sub>～C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを(A) : (B) = 2 : 98～50 : 50 (重量比)、(A) + (B) : (C) = 1 : 3×10<sup>-5</sup>～1 : 1×10<sup>-8</sup> (重量比) の割合で含有する半導体絶縁膜用または平坦化膜用組成物、及び前記組成物を半導体基板上にコーティングした後、100～200℃で有機溶媒を蒸発させ、次に200～500℃で加熱硬化させる工程を含む半導体絶縁膜または平坦化膜の形成方法。

【効果】 本発明の組成物を使用する本発明の半導体の絶縁膜及び／または平坦化膜成方法によれば、塗膜硬化収縮率を最低限に抑えることができ、1～2回のコーティングを行なうだけで完全平坦化レベルの膜を形成することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 数平均分子量500~10,000のポリメチルシルセスキオキサン、(B) 前記ポリメチルシルセスキオキサンを溶解する有機溶媒及び(C) 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを(A) : (B) = 2 : 98~50 : 50 (重量比)、(A) + (B) : (C) = 1 : 3 × 10<sup>-5</sup> ~ 1 : 1 × 10<sup>-8</sup> (重量比) の割合で含有することを特徴とする半導体絶縁膜用または平坦化膜用組成物。

【請求項2】 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムが水酸化テトラメチルアンモニウムである請求項1に記載の半導体絶縁膜用または平坦化膜用組成物。

【請求項3】 (A) 数平均分子量500~10,000のポリメチルシルセスキオキサン、(B) 前記ポリメチルシルセスキオキサンを溶解する有機溶媒及び(C) 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを(A) : (B) = 2 : 98~50 : 50 (重量比)、(A) + (B) : (C) = 1 : 3 × 10<sup>-5</sup> ~ 1 : 1 × 10<sup>-8</sup> (重量比) の割合で含有する組成物を半導体基板上にコーティングした後、100~200℃の温度で有機溶媒を蒸発させ、次に200~500℃の温度で加熱硬化させる工程を含むことを特徴とする半導体絶縁膜または平坦化膜の形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、高度集積化半導体素子上に絶縁膜及び/または平坦化膜を形成するための組成物、及びこの組成物を用いて半導体素子上に絶縁膜及び/または平坦化膜を形成する方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 半導体素子の高集積化の要求にともない、配線の微細化と多層化が不可避の課題となっており、層間絶縁膜及び平坦化膜（以下、併せて「層間絶縁膜等」という。）の重要性が増大している。すなわち、回路の信頼性を維持しつつ配線の多層化を進めるためには層間の絶縁性をより確実なものとする必要がある。また、多層化あるいは配線の微細化を進めるために配線幅やパターン間の溝（スペース幅）をより狭く、したがって、配線幅と配線高さの比率（アスペクト比）をより大きくする結果、基板表面に段差が生じるが、かかる段差によりエッチングの進行に乱れが生じ配線形成の解像度を低下させる。このため、基板表面の段差を埋めて表面を平坦化する平坦化膜形成技術は、配線の多層化及び微細化とともに益々重要となってきている。

【0003】 従来、層間絶縁膜等の形成方法としては、(i) 気相法（CVD法）により緻密な二酸化珪素（SiO<sub>2</sub>）膜を堆積させる工程を含む方法と(ii) アルキルトリヒドロキシシランなどの有機系のポリシロキサン被覆膜（有機SOG膜）を塗布法で形成しこれを硬化させた後、溝部以外の硬化膜を除去するエッチバック法が採用

されてきた。上記(i)の方法としては、テトラヒドロキシシランに代表される無機系のポリシロキサン被覆膜（無機SOG膜）をCVD法によりSiO<sub>2</sub>膜で挟む構成が代表的であるが、かかる方法では処理プロセスが長くなるという問題がある。

【0004】 また、上記(ii)のアルキルトリヒドロキシシランを使用するエッチバック法では、複数回の塗布によっても「局所的平坦化」といわれる平坦化レベルまでしか実現できなかった。このため、素子の微細化、集積化とともに高まっている平坦性への要求に応じて「完全平坦化」といわれる水準を達成するため、本出願人はリフロー特性（再流動性）を有するポリメチルシルセスキオキサンオリゴマーを利用する方法を提案している（特願平5-81471号）

【0005】 上記方法よれば、ポリメチルシルセスキオキサンオリゴマーを利用することにより、膜形成組成物を1~2回塗布するだけでも微細配線部分の平坦性（平坦化レベル）の向上及び配線部とスペース部の絶対段差の低減が図られるという。しかし、一般に、有機SOG膜形成用組成物を基板上に塗布した場合、直ちに高温加熱により硬化を行なうと脱ガスによって配線が損傷する危険があるため、塗布後にまず100~200℃の温度に加熱して溶剤を実質的に揮散させる必要がある。溶剤揮散処理はエッチバック時のエッチング速度の安定化を図るためにも必要である。しかるに、従来のポリメチルシルセスキオキサンオリゴマー含有組成物では、溶剤揮散時のオリゴマー構造安定性が十分とはいえず、硬化の際の収縮率が大きい。この結果、微細配線、特に大きなアスペクト比を有するスペース溝部では塗膜硬化後の溝埋め形状が悪くなる。具体的には、1μm以下の微細配線では塗布を1~2回行なう程度では溝の埋め込みが不十分となり、また、配線部とスペース部の絶対段差の低減が困難であって、最終的に得られるデバイスが所定の性能に達しない等の問題を生じる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した問題点を解決する層間絶縁膜等形成用液状組成物及び層間絶縁膜等形成方法、すなわち、SOG膜の加熱硬化時における膜収縮率が低く「完全平坦化」に限りなく近いレベルの平坦化膜を1~2回の塗布で実現することが可能な層間絶縁膜等形成用液状組成物、及び高温加熱時の脱ガスによる配線の損傷がなくエッチング時のエッチング速度の安定化が可能であるとともに従来より短い工程で実施できる層間絶縁膜等の形成方法を提供することを課題とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、ポリメチルシルセスキオキサンなどの有機溶媒溶液に微量の水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを含有させることにより、加熱硬化時の塗膜収縮性の低い組成物が得ら

10

20

30

40

50

れ、この組成物を用いて所定条件下でコーティングと加熱処理を行なうことにより上記課題が解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明は

1) (A) 数平均分子量500~10,000のポリメチルシルセスキオキサン、(B) 前記ポリメチルシルセスキオキサンを溶解する有機溶媒及び(C) 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを(A):(B)=2:98~50:50(重量比)、(A)+(B):(C)=1:3×10<sup>-5</sup>~1:1×10<sup>-8</sup>(重量比)の割合で含有することを特徴とする半導体絶縁膜用または平坦化膜用組成物、

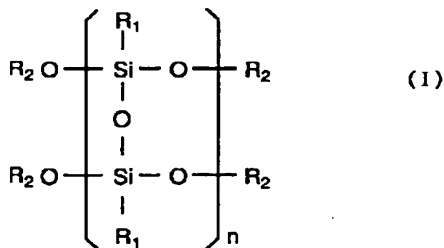
2) 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムが水酸化テトラメチルアンモニウムである前記1に記載の半導体絶縁膜用または平坦化膜用組成物、及び

【0009】3) (A) 数平均分子量500~10,000のポリメチルシルセスキオキサン、(B) 前記ポリメチルシルセスキオキサンを溶解する有機溶媒及び(C) 水酸化テトラC<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>アルキルアンモニウムを(A):(B)=2:98~50:50(重量比)、(A)+(B):(C)=1:3×10<sup>-5</sup>~1:1×10<sup>-8</sup>(重量比)の割合で含有する組成物を半導体基板上にコーティングした後、100~200℃の温度で有機溶媒を蒸発させ、次に200~500℃の温度で加熱硬化させる工程を含むことを特徴とする半導体絶縁膜または平坦化膜の形成方法を提供する。

【0010】以下、本発明を構成する各要素についてより詳細に説明する。本発明で用いるポリメチルシルセスキオキサン(成分(A))は、いわゆる「はしご状ポリマー」の一種であり、本明細書においては実質的に以下の一般式(I)

【0011】

【化1】



で表わすことができる分子及びその混合物を指す。

【0012】式(I)中、nは分子量に対応する正の整数である。式(I)の繰返し単位中の側鎖基R<sub>1</sub>はその80%以上がメチル基であることが必要であり、メチル基以外の有機基を20%未満含有してもよい。メチル基の割合が80%より少ないと耐熱性(例えば、400℃以上の熱処理時における脱ガス性)が不十分となる傾向がある。R<sub>1</sub>は90%以上がメチル基であることが好ましい。メチル基以外の有機基としては、エチル、n-ブ

ロピル、フェニル基等が挙げられる。これらメチル基以外の基は分子全体を通して同一の基であってもよいし、ランダムにまたは一定の部分ごとに異なる複数の基であってもよい。

【0013】式(I)の末端基R<sub>2</sub>は、水酸基及び炭素数1~4の低級アルコキシ基から選択される。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシ基が挙げられる。OH:OR<sub>2</sub>のモル比は、好ましくは1:0.2~1:2.0、より好ましくは1:0.5~1:1.5の範囲である。この範囲よりもアルコキシ基の割合が少ない場合も多い場合も脱水と脱アルコールの硬化反応が不十分となり、高温加熱時の脱ガスを抑えることができなくなる傾向がある。

【0014】なお、末端水酸基の含有量はポリメチルシルセスキオキサンの0.3~6.0重量%であることが好ましい。水酸基の含有量が6.0重量%を超えると、加熱硬化後に水酸基が残留するため、硬化膜の吸湿性が高くなるだけでなく、半導体素子製造の後工程で基板を高温加熱する際の脱ガス量の増大を招くことがある。一方、水酸基の含有量が0.3重量%未満であると塗膜と基板との接着性や平坦化特性が不満足となり、硬化膜の硬度も充分なレベルに達しない。

【0015】同様に、末端アルコキシ基の含有量はポリメチルシルセスキオキサンの0.9~16重量%であることが好ましい。アルコキシ基の含有量が16重量%を超えると、加熱硬化後にアルコキシ基が残留するため、硬化膜の高温加熱時に脱ガス量が増大する。一方、アルコキシ基の含有量が0.9重量%未満であると塗膜と基板との接着性や平坦化特性が不満足となり、硬化膜の硬度も充分なレベルに達しない。

【0016】本発明におけるポリメチルシルセスキオキサンオリゴマーは、その数平均分子量がポリスチレン標準試料を用いたGPC(ゲル・パーミューレーション・クロマトグラフィー)法による測定値で、500~10,000の範囲のものが好ましい。数平均分子量が500より小さいと高温加熱時及び硬化時の塗膜の収縮率が大きくなり、結果として微細配線、特にアスペクト比の大きい溝部や微細穴における被膜にクラックが発生しやすくなる。また、数平均分子量が10,000より大きいと有機溶剤に対する溶解性が不十分となるのみならず、塗布後の粘度が高くなり前述の微細配線に対する埋込み性が不十分となる。さらに硬化過程での再流動化特性も阻害され、平坦化特性が不満足となる。

【0017】本発明でポリメチルシルセスキオキサン(成分(A))の溶剤として用いる有機溶媒(成分(B))としては、沸点が100~200℃の範囲のものが好ましい。沸点が100℃未満では、溶剤の揮散処理時に蒸発速度が大きすぎて塗布膜厚の均一性が得られにくい。一方、溶剤の沸点が200℃より高いと、ポリメチルシルセスキオキサン(成分(A))の硬化反応の

開始温度が200℃であるため形成された塗膜中に溶剤が残存し、良好な膜厚が得られにくくなる。溶媒の具体例としては、1価ないし多価のアルコール類（及びこれから誘導されるエーテルその他の誘導体を含む）、エステル類、ケトン類、芳香族炭化水素などが挙げられる。

【0018】1価のアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、アミルアルコール等；多価のアルコール類としては、エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル等；エステル類としては、酢酸アルキルエステル、3-メトキシプロピオン酸アルキルエステル等；ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン等；芳香族炭化水素としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、ジエチルベンゼン等が挙げられる。

【0019】これらの溶媒は目的に応じて1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。例えば、ポリメチルシルセスキオキサンを少量の溶解性の優れた溶媒で溶解し沸点が100～200℃の範囲となるような溶媒で希釈してもよい。特に3-メトキシプロピオン酸アルキルエステルなどの3-アルコキシプロピオン酸アルキルエステル単独またはこれを含有する溶媒系が好ましい。また、本発明で使用する溶剤はその溶剤中に含まれるNa、K、Fe、Cu、Pb等の金属不純物含有量が各々0.1ppm以下であり、Clの含有量は1ppm以下であることが好ましい。すなわち、電子工業用試薬の規格値を満足する純度の溶媒を使用することが好ましい。

【0020】有機溶媒中のポリメチルシルセスキオキサンの含有量（固形分濃度）は、コーティング方法にもよるが、通常は、2～50重量%、好ましくは10～25重量%である。ポリメチルシルセスキオキサン濃度が2重量%未満では溶剤の揮散にエネルギー及び時間がかかり効率的でない。ポリメチルシルセスキオキサン濃度が50重量%を超えると、溶解性が悪くなったり粘度が高くなるなどによりコーティング時に平坦な広がりを得られない場合がある。

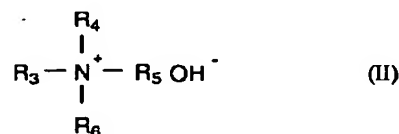
【0021】本発明ではポリメチルシルセスキオキサンの有機溶媒溶液に微量の水酸化第4級アンモニウム化合物（成分（C））を含有させることが必須である。ポリオルガノシルセスキオキサンオリゴマー100重量部に数重量部のギ酸とともに0.1重量部程度の水酸化テトラメチルアンモニウム化合物を添加した有機溶媒組成物をプラスチック基材上に塗布し、90℃、2時間程度の条件で硬化させる方法は公知である。この方法は、プラスチックのような熱に弱い基材上にも硬化塗膜を形成す

ることができるという特長を有するものであるが、硬化温度を低げる目的でギ酸と水酸化テトラメチルアンモニウム化合物を触媒として併用するものであり、その使用量は本発明に比較するとかなり多い。これに対して、本発明では水酸化第4級アンモニウム化合物を単独でポリメチルシルセスキオキサンの有機溶媒溶液に対し、 $10^{-5} \sim 10^{-8}$ （重量比）という微量添加するのみで、組成物の硬化時収縮率が著しく低減するのである。このような硬化時収縮率の低減化効果は公知技術からは予測することのできないものである。

【0022】本発明において、ポリメチルシルセスキオキサンの有機溶媒溶液に添加する水酸化第4級アンモニウム化合物は下記一般式（II）

【0023】

【化2】



で示される。

【0024】式（II）中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 及び $R_6$ は同一でも異なってよく、各々炭素原子数1～4のアルキル基を表わす。このような水酸化第4級アンモニウム化合物の具体例としては、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化テトラプロピルアンモニウム、水酸化テトラブチルアンモニウム、及び水酸化トリメチルモノエチルアンモニウム、水酸化トリエチルモノブチルアンモニウム、水酸化ジメチルジエチルアンモニウム、水酸化ジエチルジブチルアンモニウム等を挙げることができる。これらの中でも好ましい化合物は、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウムである。

【0025】これらは1種を単独で使用してもよいし、または2種以上から選択した混合系として使用してもよい。水酸化第4級アンモニウム化合物の添加量は、ポリメチルシルセスキオキサン溶液1重量部に対し、 $3 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-8}$ 重量部の範囲が好ましい。 $3 \times 10^{-5}$ 重量部を超えると溶液の粘度が増加し目標膜厚より厚くなってしまふと同時に、液の保存安定性が劣化するなどの問題も生じる。また、 $1 \times 10^{-8}$ 重量部未満では、100～200℃で溶剤揮散のために加熱したときのポリメチルシルセスキオキサンオリゴマーの構造安定性が不十分となり、その後の加熱硬化時における収縮率が大きくなって、微細配線、特にアスペクト比が大きい溝部における硬化塗膜の溝埋め形状が悪くなるなどの問題を生じる。

【0026】本発明の組成物は、上記の水酸化第4級アンモニウム化合物をそのままあるいは上述の有機溶剤で希釈してポリメチルシルセスキオキサン溶液に添加する

ことにより調製することができる。一般に水酸化第4級アンモニウム化合物は水溶液やメタノールなどのアルコール溶液として市販されていることが多いため、これをそのままあるいは上述の有機溶剤に添加してからポリメチルシルセスキオキサン溶液に添加してもよい。但し、このとき添加する水酸化第4級アンモニウム化合物あるいはその化合物を溶解したり希釈するの使用する水、アルコール類及び有機溶剤は、前述の成分(A)の溶媒の場合と同様に、その中に含まれるNa、K、Fe、Cu、Pb等の金属不純物含有量が各々0.1 ppm以下、Clの含有量が1 ppm以下の、電子工業用試薬の規格値を満足する純度のものを使用することが好ましい。

【0027】なお、このようにして調製される本発明の層間絶縁膜等形成用組成物溶液には、必要に応じてレベリング剤、カップリング剤、増粘剤、充填剤その他の添加剤を加えてもよい。本発明の組成物を基板上にコーティングするに際しては、配線上にあらかじめ気相法によってSiO<sub>2</sub>膜を形成しておくのが一般的である。本発明の組成物をコーティングする方法としては通常はスピンコーティング法が用いられる。必要に応じて、ディップコーティング、スプレーコーティングその他の方法でコーティングしてもよい。

【0028】本発明による半導体絶縁膜及び／または平坦化膜の形成方法で形成されるポリオルガノシルセスキオキサン塗膜の膜厚は、0.01~2.0 μmの範囲で自由に選択することができる。特に、膜厚が1 μm以上になってもクラックを生じないので、アスペクト比(配線高さ/配線スペース幅)が1以上の狭く深い溝状の配線間凹部を埋めて平坦化することが可能である。本発明の方法によれば、これらの膜厚を実現するのに多数回の塗布は必要なく、1~2回のコーティングでよい。本発明の組成物溶液をコーティングした後、塗膜を硬化させるために100~200℃、好ましくは160~200℃の温度に1~30分間保持し、溶剤を実質的に完全に蒸発させ、次に200~500℃、好ましくは350~450℃の温度で10~120分間加熱することによって行なう。

【0029】これらの加熱硬化条件は配合している有機溶剤の種類やコーティング及びベーキングを行なう装置の種類により異なる。すなわち、硬化に先立ち予め充分な予備加熱を行ない、使用する有機溶剤を乾燥除去した後、ポリメチルシルセスキオキサンの特徴である180~220℃での軟化による再流動化を起こすように硬化条件を設定する。硬化の温度は、硬化後の塗膜の膜質(脱ガス性等)及び硬化プロセスの所用時間を短縮する上から、半導体基板構成材料の耐熱性から許容される範囲でなるべく高温にすることが望ましい。本発明で用いるポリメチルシルセスキオキサンでは350~450℃、30~60分の温度条件でほぼ完全に重合硬化させることが可能であり、したがって一般にこの条件の範囲

内で硬化温度を選択することが経済性の観点から好ましい。

#### 【0030】

【実施例】以下、実施例、比較例及び参考例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、これらの例は本発明を限定するものではない。なお、実施例、比較例等の各物性値は、ベアシリコンウエハまたはパターンウエハに下記のスピンコート法によりコーティングを施したものについて下記の方法にしたがって測定した。

#### 10 【0031】(1) スピンコート法

スピナー1H360型(共栄セミコンダクター製)を使用し、SOG溶液を数mlウエハ基板上に滴下し、600rpm5秒、次いで4000rpm15秒間回転しコーティング膜を得た。

#### 【0032】(2) 数平均分子量の測定

昭和電工(株)製のShodexカラムを使用しGPC(ゲル・パーミュレーション・クロマトグラフィー)法により測定し、ポリスチレン標準試料の検量線に基づく換算値で表わした。

#### 20 【0033】(3) 膜厚の測定

エリブソメーター(偏向解析装置)L-2w-15c-830(ガードナー社製)にてシリコンウエハ基板上の膜厚を測定した。

#### 【0034】(4) 硬化収縮率の測定

絶縁膜形成用組成物をウエハ基板上にスピンコートし、これをホットプレート上に載せ、180℃で3分熱処理した後、硬化前の膜厚をエリブソメーターにて測定した。次にこれをクリンオープンDT42R(ヤマト科学(株)製)にて350℃で加熱して硬化せしめた後、同様にエリブソメーターにて硬化後の膜厚を測定し、両者の比である残膜率から硬化前後の収縮率を求めた。

#### 30 【0035】(5) 塗膜加熱時の構造安定性の測定

ポリメチルシルセスキオキサン組成物をスピンコートしたウエハ基板をホットプレート上に載せ、180℃で3、4、5、6分熱処理した後の硬化前の膜厚をエリブソメーターにて測定し、加熱時間による膜厚変化の有無から塗膜の構造安定性を判定した。判定基準としては、加熱時の膜厚減少が20オングストローム/分未満のものを構造安定性良(○と記す。)、20オングストローム/分以上のものを構造安定性不良(×と記す。)とした。

#### 40 【0036】(6) 平坦化特性

配線幅がサブミクロンから数μm、スペース幅がサブミクロンから数十μmにわたる様々なパターンを含むテストパターンウエハ上にポリメチルシルセスキオキサン組成物をコートし成膜したときの断面を走査型電子顕微鏡(SEM)写真により観察し平坦化特性を判定した。判定基準としては、配線段差部のステップカバレッジ角が10°未満である形状を平坦性良(○と記す。)、10°以上のものを平坦性不良(×と記す。)とした。

## 【0037】(7) 組成物溶液の貯蔵安定性

ポリメチルシルセスキオキサン組成物を冷蔵庫で5℃にて3か月保管した後、ウエハ基板上にスピンコートし上記(4)と同様に硬化させた。得られた硬化膜の膜厚と貯蔵前に同一条件で測定した膜厚とを比較し、貯蔵後の膜厚が貯蔵前の値の0.7~1.3倍以内であるときを安定性良(○と記す。)、その数値範囲を外れる場合を安定性不良(×と記す。)と判断した。

## 【0038】実施例1

前記一般式(I)においてR<sub>1</sub>がメチル基である数平均分子量M<sub>n</sub>が3000のポリメチルシルセスキオキサン16重量部と、エタノール、ブタノール、3-メトキシプロピン酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比55:18:27)83重量部と水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)1×10<sup>-4</sup>重量部とを混合して、本発明の塗膜形成用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で3500オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0039】実施例2

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及びプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMA)からなる溶媒(混合比55:25:20)83重量部と、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)5×10<sup>-4</sup>重量部を混合して、本発明の塗膜形成用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0040】実施例3

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン16重量部と、エタノール、ブタノール及び乳酸エチルからなる溶媒(混合比55:25:20)84重量部と、水酸化テトラエチルアンモニウム(TEAH)7×10<sup>-5</sup>重量部とを混合して、本発明の塗膜形成用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0041】比較例1

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及び3-メトキシプロピン酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比55:18:27)83重量部と、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)5×10<sup>-2</sup>重量部とを混合して比較用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0042】比較例2

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及び3-メトキシプロピン酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比55:18:27)83重量部と、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)1×10<sup>-7</sup>重量部とを混合して比較用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0043】比較例3

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及び3-メトキシプロピン酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比55:18:27)83重量部と、第1級アミンであるn-ブチルアミン(n-BA)(沸点78℃)5×10<sup>-2</sup>重量部とを混合して比較用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて180℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

## 【0044】参考例1

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及び3-メトキシプロピン酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比18:55:27)83重量部と、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)5×10<sup>-4</sup>重量部とを混合して比較用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンウエハ上にスピンコートし、ホットプレートにて80℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗



膜安定性を表1にまとめて示す。

#### 【0045】参考例2

実施例1で用いたのと同じポリメチルシルセスキオキサン17重量部と、エタノール、ブタノール及び3-メトキシプロピル酸メチル(MMP)からなる溶媒(混合比18:55:27)83重量部と、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)  $5 \times 10^{-4}$  重量部と混合して比較用組成物を調製した。上記液状組成物をベアシリコ\*

\*ンウエハ上で4000オングストロームとなるようにパターンンウエハ上にスピコートし、ホットプレートにて280℃で3分間保持して溶媒を揮散させ、次いで350℃で30分間クリンオープン内に保持して塗膜を硬化させた。硬化収縮率等の諸物性及びホットプレート上での塗膜安定性を表1にまとめて示す。

#### 【0046】

【表1】

	熱処理 条 件 <sup>1)</sup>	水酸化第4級 アミンの種類 と添加量 <sup>2)</sup>	硬化収縮率	PMSO <sup>3)</sup> の加熱時の 構造安定性	平坦化 特 性	PMSO 溶 液 の 安 定 性
実施例1	180℃ 3分	TMAH <sup>4)</sup> $1 \times 10^{-6}$	2.3	○	○	○
実施例2	180℃ 3分	TMAH $5 \times 10^{-6}$	2.8	○	○	○
実施例3	180℃ 3分	TEAH <sup>5)</sup> $7 \times 10^{-7}$	2.1	○	○	○
比較例1	180℃ 3分	TMAH $5 \times 10^{-4}$	2.9	○	○	×
比較例2	180℃ 3分	TMAH $1 \times 10^{-9}$	17.4	×	×	×
比較例3	180℃ 3分	n-BA <sup>6)</sup> $5 \times 10^{-4}$	15.5	×	×	×
参考例1	80℃ 3分	TMAH $5 \times 10^{-6}$	3.3	○	×	○
参考例2	280℃ 6分	TMAH $5 \times 10^{-6}$	10.4	×	×	○

1) 溶剤揮散時の加熱温度及び時間

2) ポリメチルシルセスキオキサンの有機溶媒溶液に対する重量比

3) PMSO: ポリメチルシルセスキオキサン

4) TMAH: 水酸化テトラメチルアンモニウム

5) TEAH: 水酸化テトラエチルアンモニウム

6) n-BA: n-ブチルアミン

【0047】表1から、ポリメチルシルセスキオキサンを16~17重量%含有する有機溶媒溶液に対して水酸化テトラメチルアンモニウムを  $5 \times 10^{-6}$  ~  $7 \times 10^{-7}$  (重量比) の割合で添加した組成物を塗布し180℃で加熱硬化させた場合には(実施例1~3)収縮率が低く抑えられ、かつ塗膜加熱時の構造が安定であることが分かる。水酸化テトラメチルアンモニウムの添加量が本発明の上限を超えると(比較例1)、収縮率が低減化の効果は認められるが、組成物の安定性に問題がある。水酸化テトラメチルアンモニウムの添加量が本発明の下限未満の場合(比較例2)及び第4級のアンモニウムを使用しない場合(比較例3)には、組成物の安定性に問題があり、収縮率低減化の効果が認めらず、塗膜加熱時の構造安定性、平坦化特性とも不良である。組成物塗布後の熱処理温度が100℃以下の場合には平坦化特性が不良であり(参考例1)、また熱処理温度が200℃を超えると、加熱収縮率が増大し平坦化特性が悪化する(参考例2)。

#### 【0048】

【発明の効果】本発明の半導体絶縁膜用及び/または平坦化膜用組成物は、塗膜形成用のポリメチルシルセスキオキサン溶液に微量の水酸化第4級アルキルアンモニウムを含有したものであり、この組成物を半導体基板上にコーティングし、有機溶媒を蒸発した後加熱硬化させる工程からなる本発明の膜形成方法によれば、塗膜硬化収縮率を最低限に抑えることができる。このため、1μm程度の線幅の半導体基板であっても1~2回のコーティングを行なうだけで「完全平坦化」レベルの平坦化が可能となり、配線形成の際の高解像度を実現することができる。また、本発明の層間絶縁膜等の形成方法では、上記組成物を用い溶媒揮散処理を経て塗膜の硬化を行なうため、塗膜の硬化やその後の処理における高温加熱の際、脱ガスの発生が極めて低水準である、このため、配線の損傷やエッチバック時のエッチング速度の安定化が可能となった。したがって、本発明の組成物及び塗膜形成方法を用いることによりデバイスの信頼性が向上し歩



留まりも改善され、将来の高集積化（ファインピッチ化）、多層配線化に伴なう質の高い平坦性の要求をも達

成し得る実用性の高い半導体用絶縁膜及び平坦化膜が形成できる。